

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

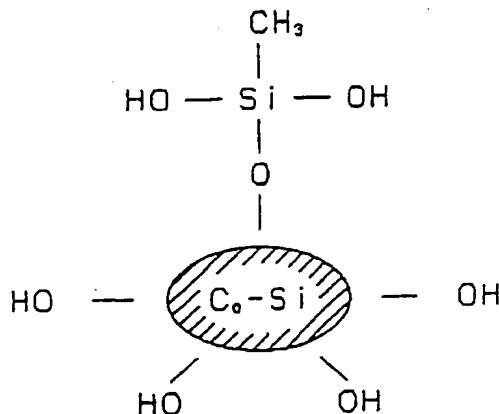
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/77234 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 4/02, Mamoru) [JP/JP]. 西村 善雄 (NISHIMURA, Yoshio) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03039
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 9 日 (09.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-108254 2000 年 4 月 10 日 (10.04.2000) JP
- (74) 代理人: 弁理士 河備健二 (KAWABI, Kenji); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 日野 守 (HINO,
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR ANTISTATIC HARD COAT, ANTISTATIC HARD COAT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND MULTILAYERED FILM WITH ANTISTATIC HARD COAT

(54) 発明の名称: 帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート、その製造方法、及び帯電防止ハードコート積層体フィルム



(57) Abstract: A composition for antistatic hard coats which comprises 100 parts by weight of a polyfunctional acrylate and, compounded therewith, 50 to 400 parts by weight of fine conductive particles having a particle diameter of 10 to 30 nm and 10 to 80 parts by weight of at least one silicon compound selected from the group consisting of silica particles surface-treated with an organic substance, organopolysiloxanes, and silicon acrylate; an antistatic hard coat which is formed by curing the composition; a multilayered film which comprises a base film and formed thereon the antistatic hard coat; and a process for producing an antistatic hard coat which comprises applying the composition to a base film, drying and curing the composition to form an antistatic hard coat, and subjecting the hard coat to either a physical treatment in which the hard coat is treated with, e.g., corona discharge or a chemical treatment in which the surface of the cured coat is corroded with an organic solvent to regulate the amount of silicon element.

[続葉有]



WO 01/77234 A1



---

(57) 要約:

本発明は、多官能アクリレート100重量部に対して、粒径が10～30nmの導電性微粒子50～400重量部と、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物10～80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート用組成物を硬化させて形成される帯電防止ハードコート、基材フィルム上に帯電防止ハードコートを形成してなる帯電防止ハードコート積層体フィルム、帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルムに塗布し、乾燥、硬化させて形成される帯電防止ハードコートに、コロナ放電等の物理的処理、または有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的処理を行う帯電防止ハードコートの製造方法に関する。

## 明 細 書

帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート、その製造方法、及び帯電防止ハードコート積層体フィルム

## 技術分野

本発明は、帯電防止ハードコート用組成物、帯電防止ハードコート、その製造方法、及び帯電防止ハードコート積層体フィルム、さらに詳しくは、画像表示装置等に好適に用いられる、安定した帯電防止性能を有しかつ表面硬度や密着性に優れた帯電防止ハードコート用組成物、それを用いた帯電防止ハードコート、その製造方法及び帯電防止ハードコート積層体フィルムに関する。

## 背景技術

近年、画像表示装置の利用範囲は、テレビ、コンピュータのモニター以外に、車載カーナビゲーション、携帯電話、モバイルコンピューター等へと、拡大を続けている。また装置の種類もCRTに加え、LCD、プラズマディスプレイ等の普及率が上がってきている。これらの画面表示部では、上層にUV（紫外線）や熱でアクリル材料等を硬化させたハードコート層を設け、下層（裏面）に粘着剤層を設けてなるプラスチックフィルム基材を、上記画像表示部に接着している場合が多い。

このような硬化皮膜であるハードコート層によって、プラスチック基材単独ではB以下の鉛筆硬度（JIS K6894）しかない材料が、3H以上の表面硬度を発現することが出来る。

しかしながら、これら画像表示部表面では、一般に帯電しやすく、それに伴う汚れ付

着によって画面情報が認識し難くなる。また、モバイルとして、室外で利用するケースが増加しているため、ほこりが付着し易くなるのに加え、表示画面へ外光が反射して写り、画面情報の視認性が低下する場合が多い。

これらの問題を解決するために、従来より、ハードコート内部または上層にアルカリ金属等のイオン伝導材料を添加し、それを塗工することにより帯電防止を行ってきた。例えば、特開平5-339306号公報では、アルカリ金属やアンモニウム塩とイミダゾリン型界面活性剤とを併用し、帯電防止性能を出している。

しかしながら、この方法では、帯電防止層が最上層にないと、イオン伝導が円滑に行われなくなり、帯電防止機能が極端に低下する。このため、帯電防止層の上層に反射防止、UVカット、及び熱線カット等の付加機能を有する層を追加することが困難になる。さらにイオン伝導を行うには、外気中の水分が媒体になるため、湿度の影響で表面抵抗値が変化し、品質が安定しない問題があった。

また別の方法としては、ハードコート材料や有機バインダー（固着剤）にATO（五酸化アンチモンでドーピングした酸化錫）等の無機導電粒子を添加して帯電防止性能を出す方法が提案されている。この方法では、外気の湿度に関係なく安定して表面抵抗値を $10^{11}\Omega/\square$ 以下に下げることが可能だが、一般に有機（ハードコート）材料と無機粒子との親和性がなく、それに伴って脆くなるため、UV硬化または熱硬化の後でもハードコートの硬度が下がる。

一方、帯電防止機能を付与させたハードコートの上に、反射防止機能等の付加機能を付与するために、通常、スパッタリング法、蒸着、CVD法、塗工法等によって無機薄膜が形成されるが、こうした際、これら無機薄膜と有機材料であるハードコート表面との密着性が悪く、そのため、高温高湿槽を使用した耐久試験では、碁盤目を引いたテープ剥離試験（JIS D0202）の結果、無機薄膜がテープ剥離を起こすという問題

があった。

無機薄膜と帯電防止機能を付与させたハードコート層との密着性を上げる方法としては、例えばハードコート表面をコロナ処理する方法が知られているが、この方法では、最表面しか処理されないため、密着性の向上効果が低い。また処理時間を延ばした場合には、基材表面の劣化が激しくなり、逆に密着性が低下する。

また、その外、アクリル系ハードコート塗料に無定型シリカ粒子を混合し、金属薄膜との密着を向上させる方法（特開平5-162261号公報）や、オルガノシロキサン樹脂を用いて接着特性を向上させる方法等が知られており、これらの方法では、確かに表面硬度は向上するが、密着性に関しては効果が不十分であった。

従って、本発明は、上記課題を解決するため、安定した帯電防止性能を有し、かつ優れたハードコート性能（3H以上の鉛筆硬度）を同時に満たし、さらにハードコート上に積層される付加機能を有する無機薄膜等に対して高密着な帯電防止ハードコート用組成物、それを用いた帯電防止ハードコートとその製造方法、さらには帯電防止ハードコート積層体フィルムを提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、多官能アクリレートに対して、特定の導電性微粒子と、特定のシリコン系化合物を特定の割合で配合してなる組成物を調製し、この組成物を硬化させた後、表面処理したところ、安定した帯電防止性能を有しかつ表面硬度や密着性に優れた帯電防止ハードコートまたは帯電防止ハードコート積層体フィルムが得られることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、多官能アクリレート（A）100重量部に対して、粒径が10～30nmの導電性微粒子（B）50～400重量部と、有機物に

より表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物(C) 10~80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、導電性微粒子(B)が、ATO及び/又はITOであることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

さらに、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、導電性微粒子(B)とシリコン系化合物(C)との配合量が、多官能アクリレート(A) 100重量部に対して、それぞれ200~300重量部と20~60重量部とであることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

さらにまた、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、さらに、任意の光硬化剤またはラジカル開始剤が配合されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート用組成物が提供される。

一方、本発明の第5の発明によれば、第1~4のいずれかの発明に記載の帯電防止ハードコート用組成物を硬化させて形成される帯電防止ハードコートであって、該帯電防止ハードコート表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C及びOの合計量に対して10~35原子%であることを特徴とする帯電防止ハードコートが提供される。

また、本発明の第6の発明によれば、基材フィルム上に、第5の発明に記載の帯電防止ハードコートが形成されてなる帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、帯電防止ハードコートを有する側と反対の基材フィルム上に、粘着層が形成されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

さらにまた、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、粘着層が、アクリ

ルポリマー１００重量部とシラン化合物１～２０重量部とからなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

また、本発明の第９の発明によれば、第６又は７の発明において、最外層に、付加機能を有する膜が形成されてなることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

さらに、本発明の第１０の発明によれば、第９の発明において、付加機能を有する膜が、反射防止膜、ＩＲカットフィルター、またはＵＶカットフィルターであることを特徴とする帯電防止ハードコート積層体フィルムが提供される。

他方、本発明の第１１の発明によれば、第１～４のいずれかの発明に記載の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルムに塗布し、乾燥、硬化させて形成される帯電防止ハードコートに、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプあるいはエキシマレーザーによる物理的処理、または有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Ｓｉ元素量を制御する化学的処理から選ばれる任意の表面処理を行うことを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

また、本発明の第１２の発明によれば、第１１の発明において、帯電防止ハードコート用組成物の硬化が、紫外線照射または加熱により行われることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

さらに、本発明の第１３の発明によれば、第１１の発明において、表面処理が、コロナ放電、プラズマ放電または低圧水銀ランプによることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

さらにまた、本発明の第１４の発明によれば、第１３の発明において、表面処理が、大気圧近傍の圧力下、空気及び／又は希ガス雰囲気中で、一对の対向電極間に放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ となるように電界を印加して行われることを特徴と

する帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

さらに、本発明の第15の発明によれば、第14の発明において、一对の対向電極間にパルス化された電界を印加し、電圧の立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下で、且つパルス電界の強さが $1\sim 100\text{kV/cm}$ の範囲であり、電界の周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ であることを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、有機物により表面処理コートされたシリカ粒子の一例を示す説明図である。

。

第2図は、有機物により表面処理コートされたシリカ粒子の別の例を示す説明図である。

第3図は、本発明において一对の電極間に印加するパルス電圧の波形の例を示す説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

##### 1. 多官能アクリレート (A)

本発明における多官能アクリレート (A) としては、特に限定されず、例えば、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) テトラアクリレート、ジペンタエリスリトール (メタ) テトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタ



エリスリトールグリシジル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びこれらの誘導体、変性品等、が挙げられる。なお、上記の（メタ）アクリレートという用語は、本明細書中では、アクリレートであってもメタクリレートであってもよいことを意味する。

さらに、上記多官能アクリレート（A）としては、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートとの混合物である日本化薬社製；品番「DPHA」、変性品としては、ウレタン系多官能アクリレート等、が挙げられる。

これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

## 2. 導電性微粒子（B）

本発明における導電性微粒子（B）の材質としては、例えば、ATO（五酸化アンチモンでドーピングした酸化錫）、ITO（二酸化錫でドーピングした酸化インジウム）、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}_2$ 等が挙げられる。その中でも、ATO、ITOが好ましく用いられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

また、上記導電性微粒子の粒径は、10～30 nmに制御されていることが必要であり、好ましくは、15～25 nmである。粒径が10 nmより小さくなると、帯電防止ハードコート之光線透過率が低下し、製品用途が制限され、一方、30 nmより大きくなると、ヘイズが高くなり問題となる。

上記導電性微粒子の配合量は、多官能アクリレート（A）100重量部に対して50～400重量部であることが好ましく、さらに好ましくは、200～300重量部である。配合量が50重量部より少ないと、粒子の導電パスが切れて帯電防止性がでず、一

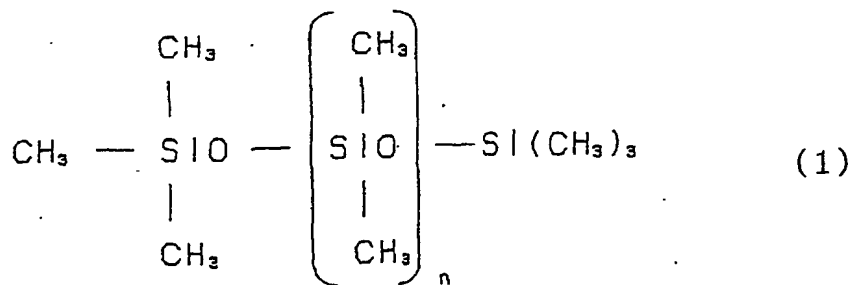
方、配合量が400重量部より多いと、光線透過率が下がり（ヘイズが高くなり）、かつ脆くなるためハードコート性能も低下する。

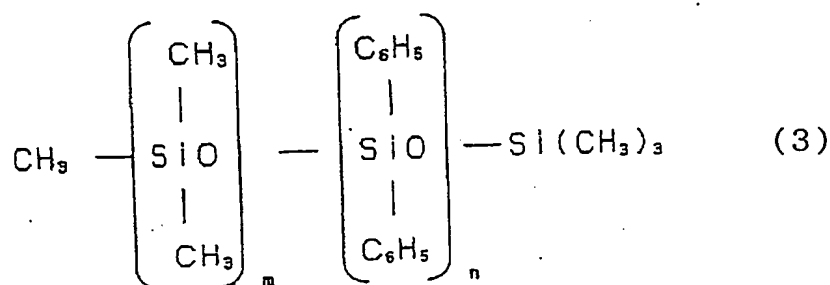
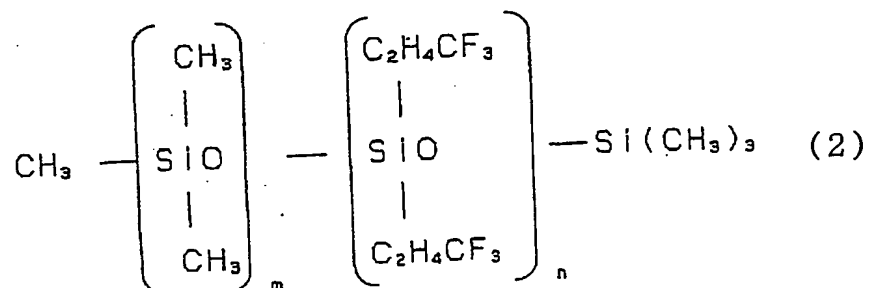
### 3. シリコン系化合物 (C)

本発明におけるシリコン系化合物 (C) としては、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれた少なくとも1種のシリコン系化合物からなる。上記有機物により表面処理されたシリカ粒子としては、例えば、図1、2の模式図に示したものが例示される。ここで、C<sub>o</sub>-S<sub>i</sub>とは、コロイダルシリカを示し、図2においてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれアルキル基を示す。なお、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、それぞれ異なってもよいし、同一のものであってもよい。上記有機物により表面処理されたシリカ粒子としては、東芝シリコン社製；品番「UVHC-1103」、「UVHC-1105」等があげられる。

上記有機物により表面処理されたシリカ粒子の粒径は、小さすぎると、硬化前の組成物の粘度が高くなるので帯電防止ハードコートを製造しにくくなり、大きすぎると、帯電防止ハードコートのヘイズ値が下がり、透明性が落ちることがあるため、通常0.1～3μmが好ましく、より好ましくは、0.2～0.7μmが好ましい。

また、上記オルガノポリシロキサンとしては、以下の構造のものが利用できる。





ここで、 $m$ 、 $n$ は0以上の整数であり、 $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $10 \leq m+n \leq 100$ が好ましく、より好ましくは $15 \leq m+n \leq 50$ である。 $m+n < 10$ の場合は硬度が低くなり、帯電防止ハードコート性能が劣る。また、 $m+n > 100$ の場合は、硬化前の組成物の粘度が高くなるので帯電防止ハードコートの製造が困難になる。

さらに、上記シリコンアクリレートは、一般式  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}^3\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^4=\text{CH}_2$  で示されるものであり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれアルキル基を示す。なお、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ とは、それぞれ異なってもよいし、同一のものであってもよい。

上記シリコン系化合物 (C) の配合量は、多官能アクリレート (A) 100重量部に

対して10～80重量部であり、好ましくは20～60重量部である。10重量部より少ないと、帯電防止ハードコート表面の表面硬度が低く密着性が向上しない。一方、80重量部より多いと、硬化後の帯電防止ハードコート内にクラックが発生し、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が低下する。

#### 4. その他の成分

本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、硬化前の組成物の粘度を調整するために、希釈溶媒を用いても良い。これらは、非重合性のものであれば特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチルセルソルブアセテート、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

また、本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、硬化の促進をはかるために開始剤、光硬化剤等を用いることができるが、多官能アクリレート（A）中に存在するアクリロイル基の重合反応を開始し促進するものであれば、特に限定されるものではない。

例えば、紫外線照射により硬化させる場合は、従来公知の光重合開始剤（光硬化剤）を用いることができ、代表的なものとしては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、N,N,N',N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、その他チオキサント系化合物等が挙げられる。

また、加熱による硬化を行う場合は、従来公知の開始剤（ラジカル開始剤）を用いる

ことができ、代表的なものとしては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート等が挙げられる。これら開始剤は、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

さらに、本発明の帯電防止ハードコート用組成物には、必要に応じて、性能を損なわない範囲で、顔料、充填剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用されてもよい。これらは、単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

## 5. 帯電防止ハードコート

本発明の帯電防止ハードコートは、前述した多官能アクリレート (A)、導電性微粒子 (B) 及びシリコン系化合物 (C) を含有する組成物を硬化させて形成される。その際、形成されるハードコートは、基材フィルム上に設けられてもよい。

上記使用される基材フィルムの材質は、透明性のあるものであれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、再生セルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリカーボネート (PC)、ポリイミド、ナイロン等が挙げられる。好ましくは、透明性の優れているトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートである。

本発明では、帯電防止ハードコートを形成するには、前述の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルム上に塗布し、乾燥、硬化することが好ましい。これら硬化前のハードコート組成物の塗布の順は、特に限定されず、多官能アクリレート (A)、導電性

微粒子 (B) 及びシリコン系化合物 (C) を混合して塗布しても、また、それぞれを組み合わせて塗布してもよい。

その際、上記組成物を基材フィルム上に塗布する方法としては、公知のスプレーコート、グラビアコート、ロールコート、バーコート等の塗工法を用いることができる。塗布量は、必要とされる物性を考慮し、所望の厚さとなるように調整される。

また、上記のようにして基材フィルム上に塗布し、乾燥させた組成物を硬化させる方法としては、特に限定されず、例えば、紫外線照射、加熱等による公知の方法で行うことができる。

紫外線照射により硬化させる場合は、硬化に用いられるエネルギー線源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、窒素レーザー、電子線加速装置、放射性元素などの線源が使用される。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長 365 nm での積算露光量として、 $50 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$  が好ましい。照射量が、 $50 \text{ mJ/cm}^2$  未満の場合は、硬化が不十分となるため、帯電防止ハードコートの耐摩耗性や硬度が低下することがある。また、 $5000 \text{ mJ/cm}^2$  を超えると、得られる帯電防止ハードコートが着色して透明性が低下することがある。

ところで、本発明の帯電防止ハードコートでは、上記組成物を硬化させたもの（以下「硬化物」という。）の表面の元素組成中に占める Si の比率が、Si、C、及び O の合計量に対して 10～35 原子%であることが必要である。その際、上記表面の Si の比率は、ESCA によって分析され、 $\text{Si 量} / (\text{Si 量} + \text{C 量} + \text{O 量})$  で算出される。

上記硬化物表面における元素組成中に占める Si の比率は、10 原子%より少ないと、表面に露出する  $-\text{SiO}-$  の割合が低下するため、その上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上されず、一方、35 原子%を超えると、帯電防止ハードコートにクラックが入り、積層される付加機能を有する膜との密着性が低下する。好ましくは

11～30原子%である。

ここで、上記硬化物の表面とは、最表面より50～1500nmの深さ程度のことをいい、好ましくは100～800nmの深さ程度のことをいう。

上記帯電防止ハードコートの厚みは、1～15 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは2～8 $\mu$ mである。膜厚が、1 $\mu$ mより薄すぎると硬度が下がることがあり、15 $\mu$ mより厚すぎると帯電防止ハードコート自体にクラックが発生し、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が低下することがある。

#### 6. 帯電防止ハードコートの製造方法

本発明では、上記硬化物表面における元素組成中に占めるSiの比率を上記の範囲にする方法としては、硬化物表面をマイルドにエッチングし、 $-SiO-$ 結合を露出させる効果のあるものであれば、特に限定されないが、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプ、エキシマレーザーによる物理的処理等、有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的処理等が挙げられる。その中でも、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、低圧水銀ランプによる処理方法が効果が高く好ましい。

上記方法により表面処理される深さは、硬化物へのダメージがなければ特に限定されず、50～1500nm程度であることが好ましく、さらに好ましくは100～800nmである。50nmより浅いと、 $-SiO-$ 結合生成が少なく十分な密着性が得られない場合がある。また、1500nmを越えると、基材へのダメージが大きく、帯電防止ハードコートとハードコート上に積層される付加機能を有する膜との間で界面剥離が発生する場合がある。

本発明の帯電防止ハードコートの製造方法では、大気圧近傍の圧力とは、 $1.33 \times 10^4 \sim 10.64 \times 10^4$  Paの圧力をいい、中でも、圧力調整が容易で装置構成が容

易となる $9.31 \times 10^4 \sim 10.37 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力範囲とすることが好ましい。

本発明における表面処理は、空気及び／又は希ガス雰囲気中で行うことが好ましい。その際、使用される希ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、窒素などが挙げられる。アルゴン雰囲気下では、空気雰囲気下に行う表面処理に比べ、よりマイルドに表面処理が行われるため好ましい。

本発明における対向電極間の放電電流密度は、低くなると表面処理抜け部分が発生し、密着性向上が期待しにくく、高くなると、ハードコート表面の有機物が分解し、密着性が低下することがあるため、 $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $5 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ である。

ここで、本発明における電極間の放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。

また、上記電極間にパルス化された電界を印加する場合には、パルス化された電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークーピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

本発明において、電極間にパルス化された電界を印加する場合には、従来の交流波に代えて、パルス波形にすることで、より短時間でマイルドにハードコート表面を均一に表面処理を行うことが可能になる。その際、そのパルス波形としては、特に限定されるものではないが、図3 (A)、(B)に例示するようなインパルス型や、(C)に例示するような方形波型、(D)に例示するような変調型等を用いることができる。この図3には、印加電圧が正負の繰り返しであるものを例示したが、正、又は、負のいずれかの極性のみのパルス電圧、所謂、片波状のパルス電圧を印加してもよい。



本発明において、電極間に印加するパルス電圧は、そのパルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短い程、プラズマ発生の際のガスの電離が、効率よく行われる。このため、電極間に印加するパルス電圧の立ち上がりは、 $100\mu\text{s}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $10\mu\text{s}$ 以下である。 $100\mu\text{s}$ をこえると、放電状態がアーク放電に移行し易く、不安定なものとなる。また、このような高速立ち上がり時間のパルス電界によって電子密度の高い放電状態を実現する効果がある。

パルス電圧の立ち下がり時間は、特に規定されないが、立ち上がり時間と同程度に高速であることが好ましく、より好ましくは $100\mu\text{s}$ 以下である。

また、立ち上がり／立ち下がり時間の上限は、特に限定しないが、電源装置等を勘案すると $40\mu\text{s}$ 以上が現実的である。

なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化の向きが連続して正である時間をいい、立ち下がり時間とは、電圧変化の向きが連続して負である時間を指すものとする。

本発明におけるパルス電界の強さは、低すぎると放電がまばらになり、均一な表面処理がしにくくなる。一方、強すぎると、ハードコート表面がダメージを受け、ハードコート上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上しにくくなる。このため、 $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $5\sim 60\text{kV}/\text{cm}$ である。

また、電極間に形成するパルス電界は、そのパルス波形、立ち上がり及び立ち下がり時間、及び、周波数を適宜に変調されていてもよい。

ところで、パルス電界は、周波数が高く、パルス幅が短い方が、高速処理には適している。

本発明において対向電極間に印加するパルス電界の周波数は、小さすぎると、放電がまばらになり、一方大きすぎると、ハードコート表面がダメージを受け、ハードコート

上に積層される付加機能を有する膜との密着性が向上しにくい。そのため、通常、0.5 kHz～100 kHzの範囲とすることが好ましく、より好ましくは2 kHz～40 kHzである。

また、パルス電界におけるパルス継続時間は、 $1\mu\text{s}$ ～ $1000\mu\text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $3\mu\text{s}$ ～ $200\mu\text{s}$ である。 $1\mu\text{s}$ 未満であると、放電が不安定なものとなり、一方、 $1000\mu\text{s}$ を越えると、アーク放電に移行し易くなる。

上記した表面処理は、表面処理前の硬化物を加熱したり冷却してもよいが、室温でも充分に処理することができる。

#### 7. 帯電防止ハードコート積層体フィルム

本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいては、帯電防止ハードコートに、基材フィルムを介して粘着層が積層されていてもよい。基材フィルムとしては、前述したものが用いられる。

上記粘着層としては、基材フィルムや帯電防止ハードコートが装着されるガラスもしくはプラスチックプレート等の光学部品を強固に接着でき、しかも高温、高湿の条件下におかれても発泡しないものが好ましく、例えば、アクリル系粘着剤が好適に用いられる。これらの中でも、特に好ましい粘着剤としては、アクリルポリマー100重量部と、シラン化合物1～20重量部とからなる配合が挙げられる。

上記アクリルポリマーとしては、例えば、アルキル（メタ）アクリレートを主成分とするアクリル系共重合体が挙げられる。

上記アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）

アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ベンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、*n*-ノニル (メタ) アクリレート、イソノニル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、アセチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは単独で使用されてもよいし、また2種類以上併用されてもよい。

上記アルキル (メタ) アクリレートの含有量は、少なくなると凝集力が高くなり十分な感圧接着性が得られにくく、また多くなると凝集力が低くなり十分な剪断強度が得られにくいため、上記アクリル系共重合体中、好ましくは50~98重量%であり、より好ましくは70~95重量%である。

上記アクリル系共重合体中には、必要に応じて他のビニル系モノマーが共重合されてもよく、例えば、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、(無水) マレイン酸、(無水) フマル酸、カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシアルキル (メタ) アクリレート類等のカルボキシル基含有ビニルモノマー、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、カプロラクトン変成 (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート等の水酸基含有ビニルモノマー、(メタ) アクリロニトリル、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカプロラクタム、*N*-ビニルラウロラクタム、(メタ) アクリロイルモルホリン、(メタ) アクリルアミド、ジメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-メチロール (メタ) アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノメチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、

ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の窒素含有ビニルモノマー、酢酸ビニル、ビバリン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは単独で共重合していてもよいし、また2種類以上併用して共重合していてもよい。

上記他のビニル系モノマーの含有量は、少なくなると凝集力が低くなり十分な剪断強度が得られにくく、また多くなると凝集力が高くなり十分な感圧接着性が得られにくい。ため、上記アクリル系共重合体中、好ましくは2～50重量%であり、より好ましくは5～30重量%である。

上記アクリル系共重合体を得る方法としては、重合反応の制御が行い易いという点から溶液重合が好ましく、その際には、一般に熱重合開始剤が用いられる。

上記熱重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、イソブチリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、1,1-ジ-t-(ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-t-(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等のパーオキシケタール類、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーカーボネート類等の有機過酸化物の他に、2,2'-アゾビスイ

ソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2' -アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1' -アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2' -アゾビスイソブチレート、4, 4' -アゾビス-4-シアノバレリックアシッド、2, 2' -アゾビス-(2-アミノプロパン) ジヒドロクロライド等のアゾビス系化合物が挙げられる。

上記アクリル系共重合体を重合する際に、重合反応のばらつきを抑え、得られる共重合体の分子量を適切に調節する目的で連鎖移動剤が添加されてもよく、例えば、n-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸オクチル、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス ( $\beta$ -チオプロピオネート)、チオグリコール酸ブチル、プロパンチオール類、ブタンチオール類、チオホスファイト類等のチオール化合物や四塩化炭素等のハロゲン化合物等が挙げられる。

上記重合方法で得られたアクリル系共重合体の重量平均分子量は、低いと十分な応力緩和性が得られにくくなるため、80万以上が好ましく、更に好ましくは100万以上である。

上記アクリル系共重合体は、架橋剤により架橋されていてもよく、上記架橋剤としては、一般の溶剤型粘着剤に用いられるようなアクリル系共重合体中の極性基と反応可能なものは全て使用可能であり、例えば、トリレンジイソシアネート (TDI)、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、キシレンジイソシアネート (XDI)、トリメチロールプロパン変成TDI等のイソシアネート系架橋剤、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のエポ

キシ系架橋剤、N，N-ヘキサメチレン-1，6-ビス（1-アジリジンカルボキシアミド）等のアジリジン系架橋剤等が挙げられる。

一方、粘着剤のもう1つの成分である前記シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン等のクロロシラン、メチルハイドロジェンシリコーンが挙げられる。

本発明における粘着層としては、基材フィルムと帯電防止ハードコートが装着されるガラスもしくはプラスチックプレートとを粘着させ、高温（80℃）、高湿（60℃×95％）で放置後も再剥離性に優れたものが適している。それを実現するには、上記アクリルポリマー100重量部にシラン化合物1～20重量部を配合させたものが好ましい。シラン化合物の配合量は、少なすぎると再剥離性が悪く、多すぎると密着性が低く剥がれやすいので、上記範囲が好ましい。より好ましくは、アクリルポリマー100重量部に対して3～10重量部である。

本発明の粘着層を構成する粘着剤には、必要に応じて透明性等の光学特性を損なわない範囲で粘着付与樹脂が添加されてもよい。

上記粘着付与樹脂としては、例えば、C5系及びC9系石油樹脂、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、不均化ロジンエステル樹脂、重合ロジン樹脂、重合ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂

、スチレン樹脂及びそれらの水素添加物等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、または2種類以上併用されてもよい。

粘着付与樹脂は、粘着剤中では未架橋成分となるため、添加量が多くなると凝集力が低くなり、十分な耐熱性や耐湿性が得られにくくなるため、添加量は上記アクリルポリマー100重量部に対して30重量部以下が好ましい。

上記粘着層の厚みは、薄くなると帯電防止ハードコートが装着されるガラスやプラスチックプレートとの密着力が低下することがあり、また高温高湿条件下では熱収縮時の応力で界面破壊を起こしやすくなり、一方、厚くなると粘着剤中の残留溶剤が増加し、高温条件下で発泡が発生しやすくなるので望ましくなく、そのため、好ましくは5～35 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10～30 $\mu\text{m}$ である。

さらに、本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいては、帯電防止ハードコートには、最外層に付加機能を有する膜を積層してもよい。

積層される付加機能を有する膜としては、特に限定されず、反射防止膜、IRカットフィルター、UVカットフィルター等の用途が挙げられる。

また、上記それぞれの用途により、用いる膜種が異なり、使用される化合物も異なるが、通常使用される化合物としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 等の金属化合物、また、Au、Ag、Cu、Pt等の金属単体などが挙げられる。

上記付加機能を有する膜の膜厚は、特に限定されず、用途や目的によって変わるが、光学材料として使用される膜の場合、通常5～300nmであることが好ましい。

なお、その際、上記付加機能を有する膜の積層方法は、特に限定されず、スパッタリング、蒸着法、CVD法、塗工等が挙げられる。

さらにまた、本発明の帯電防止ハードコート積層体フィルムにおいて、帯電防止ハードコート及びその最外層に付加機能を有する膜を積層した帯電防止ハードコートの最外

層には、適宜、防汚層を形成してもよく、特に指紋汚れなどの人体からの油汚れに対する拭き取り性に優れたものとして、撥水性、撥油性を持つものがよく、撥水性としては、接触角が80度以上、また、撥油性としては、接触角が50度以上のものが適している。

このような性能を持つものとしては、例えば、フッ素系シランカップリング剤や長鎖アルキル系シランカップリング剤等が挙げられる。

#### 実施例および比較例

以下、本発明について実施例および比較例を掲げてさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例および比較例における帯電防止ハードコートフィルムの各物性は、次に示す評価方法で測定した。

#### <評価方法>

##### (1) 表面Si元素量

表面処理後の帯電防止ハードコート層のSi元素量の比率は、ESCAによって分析し、 $\text{Si量} / (\text{Si量} + \text{C量} + \text{O量})$  (%) で算出した。

##### (2) 鉛筆硬度

帯電防止ハードコートフィルムの鉛筆硬度をJIS-K6894に準じて評価し、5回の測定で3回以上鉛筆芯の痕が残らないものを良好とした。(表2には、3Hによる試験の結果、5回とも痕が残らない場合を、3H5/5のように表記した。)

##### (3) 耐擦傷性

帯電防止ハードコートフィルムをスチールウール(#0000)の200g/cm<sup>2</sup>加圧下で30回擦った後、傷の無いものには○、傷が有るものには×を記した。

##### (4) テープ剥離試験



a) 耐久後剥離性; 60°C、95%RHの条件で1000時間後

b) UV後剥離性; UV照射 (フェードメーター) 300時間後

帯電防止ハードコートフィルムを、上記a) b) の耐久試験を行い、試験後の帯電防止ハードコートフィルム表面にカッターナイフで1mm×1mmの碁盤目を100ブロック作成し、JIS D0202に準じてテープ剥離試験を行った。剥離試験後、剥離せずに残った数を示した。(テープ剥離試験により、反射防止層が剥がれず密着性が良好な場合を100/100のように表記した。)

#### (5) 表面抵抗値の測定

帯電防止ハードコートフィルム(10cm×10cm)の表面を、2点式表面抵抗測定器(HI-Resistance Tester ModelTR-3 東洋エレクトロニック製)で5点測定し、その平均値を示した。(表1には、例えば $3.0 \times 10^7 \Omega/\square$ を $3.0 E+07 \Omega/\square$ のよう

#### (6) 耐熱性試験後の粘着層の剥離強度の測定

粘着層付帯電防止ハードコートフィルムをガラス板に貼り合わせたまま80°Cで1000時間の耐熱性試験を行い、その後23°C、相対湿度50%で24時間放置してなじませ、25mm幅の試験片を作成し、引っ張り試験機を用いて90°方向に300mm/minの速度にて剥離強度を測定した。ガラス板に粘着層が残らずに再剥離性が良好だったものを○で示した。

### 実施例1

#### <帯電防止ハードコートの作製>

多官能アクリレート(日本化薬社製、DPHA)100重量部に対して、表面処理コロイダルシリカ塗料(GE東芝シリコン社製、UVHC-1105)45重量部と導

電性微粒子としてATO（平均粒径20nm：15～25nm）300重量部とを配合した混合溶液を、メチルエチルケトンで上記混合溶液分が55%になるように希釈し組成物を調製した。

次に、基材フィルムとして透明なPETフィルム（帝人社製PET、OFW-188）の片面に、マイクログラビアコーターによって、上記組成物を塗工し、加熱乾燥した後、 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線ランプを照射し、厚さ5 $\mu\text{m}$ の帯電防止ハードコートを作製した。

#### <表面処理>

上記帯電防止ハードコートの表面をパルス電界の強さ15kV/cm、周波数6kHz、パルス立ち上がり時間5 $\mu\text{s}$ 、放電電流密度4.5mA/cm<sup>2</sup>でワイヤー電極を用いてコロナ放電処理を施した。

上記コロナ放電処理された帯電防止ハードコート層表面をESCAで表面分析し、Si量/（Si量+C量+O量）を求めたところ、コロナ放電処理前が9原子%であるのに対し、コロナ放電処理後は15原子%であった。

#### <無機薄膜層の形成>

上記表面処理された帯電防止ハードコートの上に、スパッタリング法を用いて、SiO<sub>2</sub>膜を350nm成膜した。以下、これを帯電防止ハードコートフィルムという。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

#### 実施例2

導電微粒子としてATOの代わりにITOを250重量部使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハード

コートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

### 実施例3

表面処理方法として、コロナ処理の代わりに、電力20W、電圧56V、電流0.375Aの低圧水銀ランプ(184.9nm、253.7nmで強力なスペクトル光線を発生するランプ)を用いて、30秒間表面処理した以外は、実施例1と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

### 実施例4

#### <粘着層の作製>

温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた5つ口セパラブルフラスコ中に、2-エチルヘキシルアクリレート48.8重量部、n-ブチルアクリレート46重量部、アクリル酸5重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.2重量部、n-ドデシルメルカプタン0.03重量部、および酢酸エチル100重量部を添加し、攪拌することにより均一に混合した後、昇温しながら窒素ガスで30分間パージすることにより系内の溶存酸素を除去した。次いで、70°Cに保持した状態で0.03重量部のベンゾイルパーオキシドを3重量部の酢酸エチルに溶解した開始剤溶液を滴下ロートにより滴下した後、窒素雰囲気下で15時間反応させることにより、GPCによる重量平均分子量90万のアクリル系共重合体を得た。更に反応後、酢酸エチルで希釈し、固形分40重量%のアクリル系共重合体の溶液を得た。

更に、アクリル系共重合体の固形分100重量部に対して、架橋剤としてトリメチロールプロパン変成TDI(日本ポリウレタン社製、商品名「コロネートL」、固形分4

5重量%)を1.0重量部添加し、更にシリコン化合物として、メチルヒドロジェンシリコン(信越シリコン社製、商品名「KF-99」)を5重量部添加し、粘着剤を得た。

上記粘着剤を実施例1で得られた帯電防止ハードコートフィルムのPETフィルム側に塗工し、100°Cのオープン中で5分間乾燥することにより、厚さ25 $\mu$ mの粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを得た。

上記粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを1週間放置した後、100mm $\times$ 100mmの大きさに切断し、ガラス板の積層面に気泡が入らないようにラミネーターで貼り合わせた。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

#### 実施例5

実施例4の粘着剤に用いられたメチルヒドロジェンシリコンを10重量部に変更した以外は、実施例4と同様に操作を行い、粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを作製した。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

#### 実施例6

実施例4の粘着剤に用いられたメチルヒドロジェンシリコンを15重量部に変更した以外は、実施例4と同様に操作を行い、粘着層付帯電防止ハードコートフィルムを作製した。得られた粘着層付帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表1に示した。

### 比較例 1

表面処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表 1 に示した。

### 比較例 2

導電性微粒子 (ATO) を 40 重量部使用した以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表 1 に示した。

### 比較例 3

表面処理コロイダルシリカ含有塗料 (GE 東芝シリコン社製、UVHC-1105) を 120 重量部使用した以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。コロナ放電による表面処理後の Si 比率は 45 原子%であった。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表 1 に示した。

### 比較例 4

表面処理条件のうちパルス電界の強さを  $0.5 \text{ kV/cm}$  にした以外は、実施例 1 と同様に操作を行い、帯電防止ハードコートフィルムを得た。得られた帯電防止ハードコートフィルムの物性を上記の方法で評価し、その評価結果を表 1 に示した。

表 1

|        | 実施例1    | 実施例2    | 実施例3    | 比較例1    | 比較例2    | 比較例3    | 比較例4    |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 表面Si量  | 15      | 15      | 15      | 9       | 15      | 45      | 15      |
| 鉛筆硬度   | 3H 4/5  | 3H 5/5  | 3H 4/5  | 3H 5/5  | 3H 4/5  | 3H 3/5  | 3H 4/5  |
| 耐擦傷性   | ○       | ○       | ○       | ×       | ○       | ×       | ○       |
| 耐久後剥離性 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 10/100  | 100/100 | 40/100  | 20/100  |
| UV後剥離性 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 35/100  | 100/100 | 50/100  | 30/100  |
| 表面抵抗   | 3.0E+07 | 5.0E+05 | 3.0E+07 | 2.0E+07 | 1E+12以上 | 1.0E+08 | 3.0E+07 |

|                        | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|------------------------|------|------|------|
| 耐熱後剥離強度<br>(kg/2.54cm) | 2    | 1.54 | 0.6  |
| 再剥離の有無                 | ○    | ○    | ○    |

## 産業上の利用可能性

本発明は、上述構成よりなるので、これにより帯電防止性能を有する表面硬度の優れた帯電防止ハードコートが形成される。さらに、帯電防止ハードコートの表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C、及びOの合計量に対して10～35原子%となるように表面処理が施されることによって、帯電防止ハードコートと付加機能を有する膜との密着性及び表面硬度を飛躍的に向上することができる。しかも、導電性微粒子にATO及び／又はITOを用いることによって、極めて安定した帯電防止性能を発揮することができる。また、基材フィルムを介して粘着層を設けることによって、帯電防止ハードコートが装着されるガラス等の光学部品を強固に接着することができる。

また、本発明のディスプレイ用反射防止フィルムの製造方法は、上述する処理条件により放電処理を施すため、帯電防止ハードコートと無機薄膜とがさらに強固に密着したディスプレイ用反射防止フィルムが得られ、従来、低圧力下で行われていた放電処理が、大気圧近傍で、短時間にできるようになった。

## 請 求 の 範 囲

1. 多官能アクリレート (A) 100重量部に対して、粒径が10～30nmの導電性微粒子 (B) 50～400重量部と、有機物により表面処理されたシリカ粒子、オルガノポリシロキサン、及びシリコンアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコン系化合物 (C) 10～80重量部とを配合してなる帯電防止ハードコート用組成物。
2. 導電性微粒子 (B) が、ATO及び／又はITOであることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。
3. 導電性微粒子 (B) とシリコン系化合物 (C) との配合量が、多官能アクリレート (A) 100重量部に対して、それぞれ200～300重量部と20～60重量部とであることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。
4. さらに、任意の光硬化剤またはラジカル開始剤が配合されてなることを特徴とする請求項1記載の帯電防止ハードコート用組成物。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の帯電防止ハードコート用組成物を硬化させて形成される帯電防止ハードコートであって、該帯電防止ハードコート表面の元素組成中に占めるSiの比率が、Si、C及びOの合計量に対して10～35原子%であることを特徴とする帯電防止ハードコート。
6. 基材フィルム上に、請求項5記載の帯電防止ハードコートが形成されてなる帯電防止ハードコート積層体フィルム。
7. 帯電防止ハードコートを有する側と反対の基材フィルム上に、粘着層が形成されてなることを特徴とする請求項6記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。
8. 粘着層が、アクリルポリマー100重量部とシラン化合物1～20重量部とから

なることを特徴とする請求項7記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

9. 最外層に、付加機能を有する膜が形成されてなることを特徴とする請求項6又は7に記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

10. 付加機能を有する膜が、反射防止膜、IRカットフィルター、またはUVカットフィルターであることを特徴とする請求項9記載の帯電防止ハードコート積層体フィルム。

11. 請求項1～4のいずれかに記載の帯電防止ハードコート用組成物を基材フィルムに塗布し、乾燥、硬化させて形成される帯電防止ハードコートに、コロナ放電、プラズマ放電、低圧水銀ランプあるいはエキシマレーザーによる物理的処理、または有機溶剤によって硬化物表面を浸食し、Si元素量を制御する化学的処理から選ばれる任意の表面処理を行うことを特徴とする帯電防止ハードコートの製造方法。

12. 帯電防止ハードコート用組成物の硬化が、紫外線照射または加熱により行われることを特徴とする請求項11記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

13. 表面処理が、コロナ放電、プラズマ放電または低圧水銀ランプによることを特徴とする請求項11記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

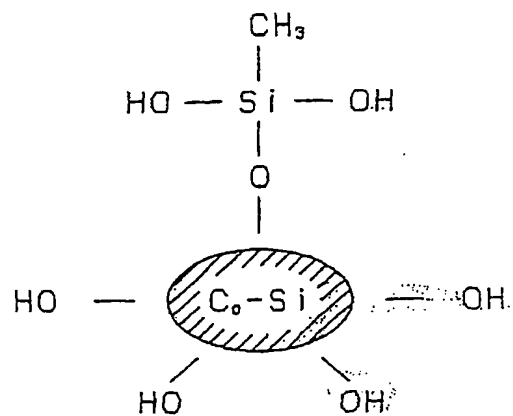
14. 表面処理が、大気圧近傍の圧力下、空気及び／又は希ガス雰囲気中で、一对の対向電極間に放電電流密度が $0.2 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$ となるように電界を印加して行われることを特徴とする請求項13記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

15. 一对の対向電極間にパルス化された電界を印加し、電圧の立ち上がり時間が $100 \mu\text{s}$ 以下で、且つパルス電界の強さが $1 \sim 100 \text{ kV/cm}$ の範囲であり、電界の周波数が $0.5 \sim 100 \text{ kHz}$ であることを特徴とする請求項14記載の帯電防止ハードコートの製造方法。

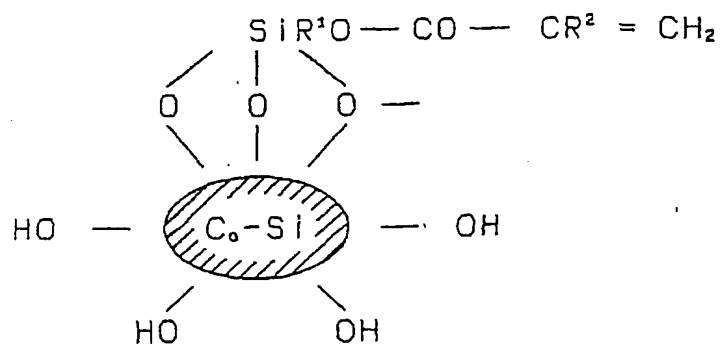


1/2

第1図

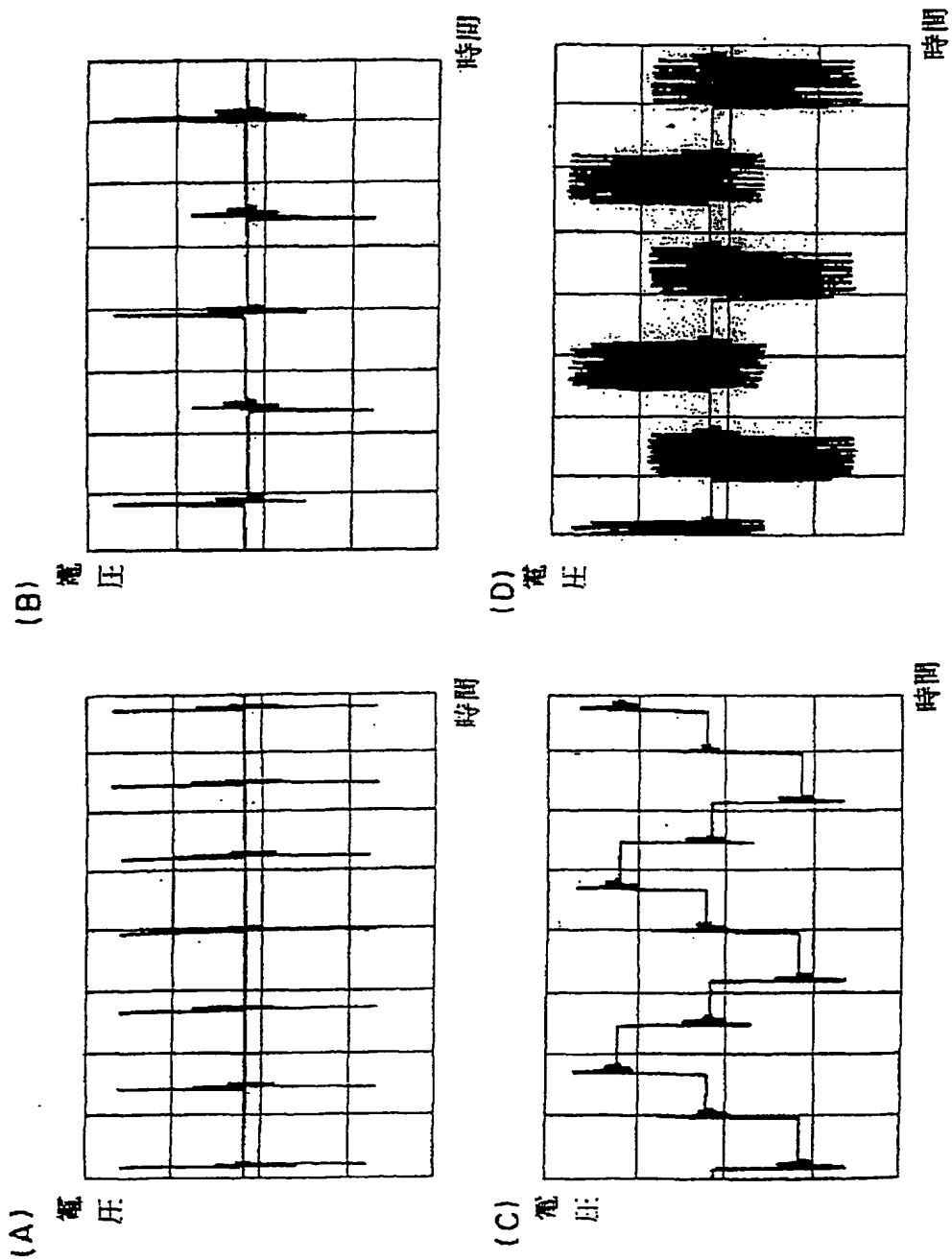


第2図



2/2

第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03039

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 4/02, 4/06, 5/00, 183/07, B32B 27/16, 27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D 4/02-4/06, 5/00, 183/07, B32B 27/16, 27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP, 7-164727, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>27 June, 1995 (27.06.95),<br>Claims; Par. No. [0051]; working examples 1 to 4<br>(Family: none)               | 1-15                  |
| Y         | JP, 10-287824, A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>27 October, 1998 (27.10.98),<br>Claims; Par. Nos. [0004] to [0005], [0070]; examples 7<br>to 10<br>(Family: none) | 1-15                  |
| Y         | JP, 5-162261, A (Sanyo Kokusaku Pulp Co., Ltd.),<br>29 June, 1993 (29.06.93),<br>Claims; Par. No. [0010]<br>(Family: none)                                     | 1-15                  |
| Y         | JP, 10-235807, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.),<br>08 September, 1998 (08.09.98),<br>Claims; Par. No. [0015]; working example 1<br>(Family: none)                  | 1-15                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 July, 2001 (02.07.01)

Date of mailing of the international search report  
10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03039

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP, 9-277426, A (Teijin Limited),<br>28 October, 1997 (28.10.97),<br>Claims; Par. No. [0031]; working example 1<br>(Family: none)                   | 1-15                  |
| Y         | JP, 2000-94590, A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>04 April, 2000 (04.04.00),<br>Claims; Par. Nos. [0052] to [0053]; Figs. 1, 7<br>(Family: none) | 6-10                  |
| Y         | JP, 7-3221, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>06 January, 1995 (06.01.95),<br>Claims (Family: none)                                                | 8                     |
| Y         | JP, 6-248099, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>06 September, 1994 (06.09.94),<br>Claims (Family: none)                                            | 11-15                 |
| P, A      | US, 6146753, A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.),<br>14 November, 2000 (14.11.00),<br>Claims<br>& JP, 11-326602, A                                    | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 09 D 4/02, 4/06, 5/00, 183/07  
B 32 B 27/16, 27/18

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C 09 D 4/02-4/06, 5/00, 183/07  
B 32 B 27/16, 27/18

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | JP, 7-164727, A (積水化学工業株式会社),<br>27. 6月. 1995 (27. 06. 95),<br>特許請求の範囲, [0051], 実施例1-4<br>(ファミリーなし) | 1-15             |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 07. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                        |                  |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P, 10-287824, A (旭硝子株式会社),<br>27. 10月. 1998 (27. 10. 98),<br>特許請求の範囲, [0004] - [0005], [0070],<br>例7-10<br>(ファミリーなし) | 1-15             |
| Y                     | J P, 5-162261, A (山陽国策パルプ株式会社),<br>29. 6月. 1993 (29. 06. 93),<br>特許請求の範囲, [0010]<br>(ファミリーなし)                          | 1-15             |
| Y                     | J P, 10-235807, A (日本化薬株式会社),<br>8. 9月. 1998 (08. 09. 98),<br>特許請求の範囲, [0015], 実施例1<br>(ファミリーなし)                       | 1-15             |
| Y                     | J P, 9-277426, A (帝人株式会社),<br>28. 10月. 1997 (28. 10. 97),<br>特許請求の範囲, [0031], 実施例1<br>(ファミリーなし)                        | 1-15             |
| Y                     | J P, 2000-94590, A (大日本印刷株式会社),<br>4. 4月. 2000 (04. 04. 00),<br>特許請求の範囲, [0052] - [0053], 図1, 7<br>(ファミリーなし)           | 6-10             |
| Y                     | J P, 7-3221, A (積水化学工業株式会社),<br>6. 1月. 1995 (06. 01. 95),<br>特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                      | 8                |
| Y                     | J P, 6-248099, A (積水化学工業株式会社),<br>6. 9月. 1994 (06. 09. 94),<br>特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                    | 11-15            |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                        |                  |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                      | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| P, A                  | US, 6 1 4 6 7 5 3, A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) ,<br>14. 11月. 2000 (14. 11. 00) ,<br>Claims<br>& JP, 11-326602, A | 1-15             |

*This Page Blank (uspto)*